

新型钠离子电池正极材料 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 的制备和电化学性能

刘国强, 李 跃, 杜玉龙

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以 CH_3COONa , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 经过溶解、干燥和焙烧, 得到产物 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 。利用 XRD, SEM 对材料进行了结构和形貌的分析, 结果显示产物含有少量的 NiO 相, 呈片状形貌, 颗粒小于 $5\text{ }\mu\text{m}$, 有一定程度的团聚。对材料进行了不同倍率的充放电性能测试, 产物展示了较好的电化学性能, 0.1, 0.2, 0.5, 1 和 5 倍率时的放电容量分别为 124, 121, 116.7, 110.1 和 $73.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。产物在 2.0~4.0 V 电压区间充放电循环 30 次后, 室温和 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下的容量保持率分别为 94.8% 和 91.1%, 显示具有较好的高温性能, 可以作为钠离子电池正极材料。

关 键 词: 层状化合物 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$; 阴极材料; 制备; 钠离子电池; 电化学性能

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)11-1578-04

Synthesis and Electrochemical Properties of Cathode Materials $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ for Na Ion Batteries

LIU Guo-qiang, LI Yue, DU Yu-long

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Guo-qiang, professor, E-mail: liugq@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Layered structure $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ oxide was synthesized using CH_3COONa , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as starting materials after dissolution, drying and calcining. The crystal structure, morphology of the prepared sample was investigated by XRD and SEM. There was small amount of NiO phase in the product, and the product is of layered structure. Their particles were less than $5\text{ }\mu\text{m}$ and there was particle aggregation. The charge-discharge testes for the samples were also carried out. The prepared sample exhibited good rate capability. It delivered a capacity of 124, 121, 116.7, 110.6 and $73.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at 0.1, 0.2, 0.5, 1 and 5 rate, respectively. After 30 cycles, its capacity retention ratio was 94.8% at $25\text{ }^\circ\text{C}$ and 91.1% at $55\text{ }^\circ\text{C}$. It can be used as cathode material for sodium ion batteries.

Key words: layered structure $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$; cathode materials; preparation; sodium-ion batteries; electrochemical properties

面对传统化石能源短缺以及温室气体的排放等问题, 以锂离子电池为代表的新型二次电池显示出了特有的优势。例如, 锂离子电池具有能量密度高、工作电压高、自放电率低、循环性能好等优点, 其应用领域已经从小型可移动电子产品进入电动汽车和储能等领域。然而, 金属锂在地球上的丰度仅为 0.006%, 稀少的储量已使寻找其替代产品成为当务之急。金属钠作为仅次于锂的第二

轻的金属元素, 丰度达到 2.3%~2.8%, 因此, 将钠应用于电池领域, 将降低原料的成本, 并且可以持续应用。钠离子电池具有与锂离子电池相同的工作原理, 可以借鉴锂离子电池的经验开发钠离子电池。然而, 钠离子半径 (0.102 nm) 比锂离子半径 (0.076 nm) 大 30%, 使得钠离子很难在晶体结构中进行嵌入和脱嵌, 影响到钠离子电池的充放电速率和容量等电化学性能。研究新型钠离子

电池材料,提高其性能,对于促进钠离子电池的商业应用具有重要意义.

具有层状结构的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料是一类重要的储钠氧化物材料,目前已有一些研究报道^[1-10],但是对于 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 成分材料研究得较少. 本研究采用乙酸盐分解法制备了 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 材料,产物显示出了较好的电化学性能.

1 实验部分

1.1 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料的制备

以 CH_3COONa , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为反应物质,按照摩尔比 $\text{Na}:\text{Ni}:\text{Mn}=2:1:1$ 称取上述反应物质,以去离子水作为分散剂,在电阻丝炉上蒸干呈胶状,然后将前驱物加热处理,使其成为蓬松状灰烬. 将得到的前驱物置于烘干后的氧化铝坩埚,放入马弗炉中,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 12 h ,乙酸钠、乙酸镍和乙酸锰为反应原料按照摩尔比 $\text{Na}:\text{Ni}:\text{Mn}=2:1:1$ 称取上述反应物质,将反应物溶于去离子水中,充分搅拌后将溶剂蒸发掉,得到蓬松状前驱体,最后将其置于马弗炉中,升温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$,保温 12 h ,得到产物.

1.2 产物的晶体结构和表观形貌分析

用 Philips X 射线衍射仪分析产物的晶体结构,靶材为铜(波长为 0.154 nm),扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,扫描量程为 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$. 采用 Hitachi 扫描电子显微镜分析产物的表观形貌.

1.3 产物的充放电性能测试

将制备的材料与石墨、聚偏氟乙烯(PVDF)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合,它们的质量比为 $0.80:0.10:0.10$,将得到的浆料涂在铝箔上,制成正极极板,放入干燥箱中在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,然后冲成圆形极板,直径为 1.15 cm ,在压力机下压实. 以金属 Na 片为负极,GF/B GMF Circles 玻璃纤维滤纸为隔膜, $1\text{ M NaClO}_4/\text{EC}+\text{PC}$ (体积比 $1:1$) 为电解液,在手套箱(充有惰性气体氩气)中装配成 CR2025 型扣式电池. 在 Land 电池测试仪下进行恒流充放电测试,测量的电压量程分别为 $2.0\sim4.0\text{ V}$, $2.0\sim4.5\text{ V}$.

2 实验结果与讨论

2.1 材料的晶体结构

产物的 XRD 图谱如图 1 所示,可以看到产物的主相为 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ (参考 PDF: 54 -

0887), 含有少量的 NiO. 前期实验结果显示,少量的第二相 NiO 并没有明显影响电极材料的性能.

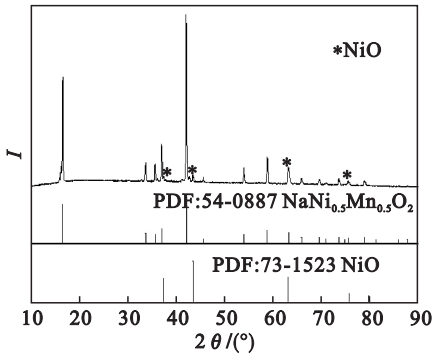


图 1 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$

2.2 表面形貌的比较

图 2 为 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 的 SEM 形貌. 从图中可以看到,材料呈片状形貌,颗粒小于 $5\text{ }\mu\text{m}$,有一定程度的团聚.

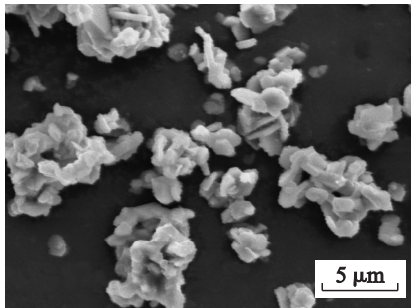


图 2 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 的 SEM 形貌
Fig. 2 SEM images of $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$

2.3 充放电曲线特点

图 3 为材料 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 在 4.0 V 和 4.2 V 充电截止电压下的首次充放电曲线,电流密度为 13 mA/g (0.1 倍率). 对充放电曲线进行 dQ/dV 处理,得到图 4.

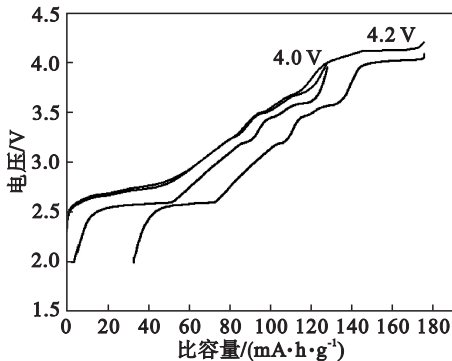


图 3 样品的第一次充放电曲线
Fig. 3 Initial charge and discharge curves of the samples

通过充放电曲线以及 $dQ/dV-V$ 曲线可以看

到 4.2 V 截止电压的充放电过程包括 6 个充电平台(2.7,2.75,3.25,3.5,3.7,4.15 V)和 6 个放电平台(4,3.6,3.5,3.2,2.6,2.57 V). 4.2 V 截止电压的充放电过程包括 5 个充电平台和放电平台.

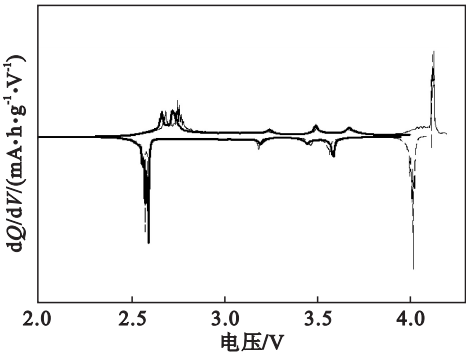


图 4 样品的 $dQ/dV-V$ 曲线
Fig. 4 $dQ/dV-V$ curves of the sample $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$

当充电截止电压为 4.0 V 时,电池的放电比容量为 124.2 mA·h/g,第一次充电和放电过程的库伦效率是 97.3%,当充电截止电压为 4.2 V 时,放电容量增加了 27.2 mA·h/g,总的放电比容量达到 151.4 mA·h/g,首次的库伦效率为 86.4%.

图 5 是 $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 半电池在 4.0 V 充电截止电压下不同倍率的充放电曲线. 图 6 是 $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 半电池在 2.0 ~ 4.0 V 区间、不同倍率的充放电循环曲线.

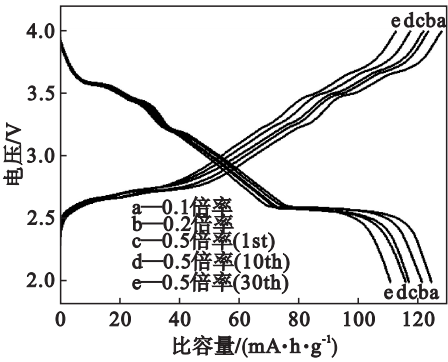


图 5 $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 半电池的倍率性能
(充放电电压 2.0 ~ 4.0 V, 25 °C)
Fig. 5 Rate capability of $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ half cell in the voltage range of 2.0 ~ 4.0 V, 25 °C

当截止电压为 4.0 V 时,0.1 和 0.2 倍率时的放电容量分别为 124 和 121 mA·h/g. 在 0.5 倍率下循环测试中,首次循环放电比容量、第 10 次循环放电比容量、和第 30 次循环放电比容量分别是 116.7, 115.6 和 110.6 mA·h/g,其中第 10 次循环的容量保持率是 99.1%,而第 30 次循环的容量保持率为 94.8%. 实验电池在 1,2 和 5 倍率下

的首次放电比容量分别是 110.1, 95.3 和 73.8 mA·h/g,当循环再次返回到 0.1 倍率时,放电比容量再次恢复到 123 mA·h/g,表明具有很好的嵌入和脱嵌 Na 的结构稳定性.

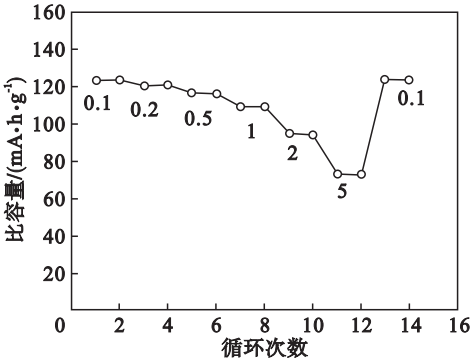


图 6 $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 半电池的倍率循环性能
Fig. 6 Cycle performance of $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ half cell at different rates

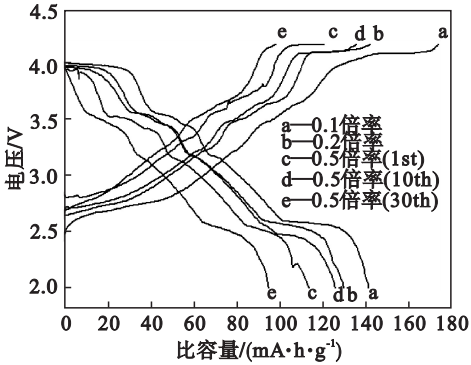


图 7 $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 半电池的倍率性能
(充放电电压 2.0 ~ 4.2 V)

Fig. 7 Rate capability of $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ half cell in the voltage range of 2.0 ~ 4.2 V

图 7 是截止电压为 4.2 V 时的倍率性能. 当截止电压为 4.2 V 时,首次放电比容量较高,但是容量衰减较快,第 10 次循环的容量保持率为 90.2%,第 30 次循环的容量保持率为 75.5%. 另外,充电曲线在接近 4.2 V 时出现了一个平台,根据文献,材料发生了相变,导致容量衰减^[7].

高温(55 °C)性能对于锂离子电池来说是一个重要指标,通常锂离子电池的性能随着温度的升高容量发生较快的衰减.

图 8 是 $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 半电池在 55 °C,4.0 V 充电截止电压下不同倍率的充放电曲线. 可以看到,随着温度的提高,放电容量比室温下略有减小.

图 9 是 0.5 倍率,以及 25 和 55 °C 下 $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 半电池的循环性能. 可以看到,温度升高到 55 °C,容量比室温略有降低,但是衰减的速度没有明显差别,循环 30 次后,材料在室

温和 55 ℃ 下的容量保持率分别为 94.8% 和 91.1% .

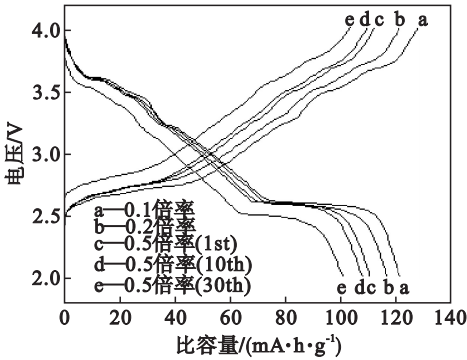


图 8 $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 半电池的倍率性能 (充放电电压 2.0 ~ 4.0 V, 55 ℃)
Fig. 8 Rate capability of $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ half cell in the voltage range of 2.0-4.0 V, 55 ℃

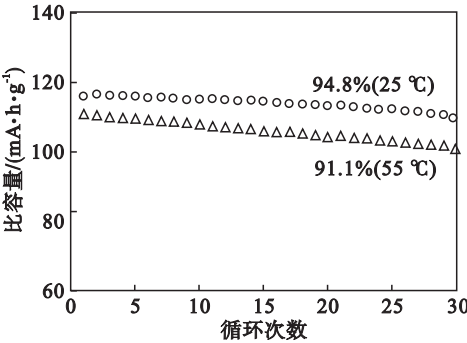


图 9 $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 半电池 0.5 倍率的循环性能 (25 和 55 ℃)
Fig. 9 Cycle performance of $\text{Na}/\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ half cell at 0.5 rate (25 and 55 ℃)

3 结 论

以乙酸盐为原料,制备了 $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 材料. 在 2.0 ~ 4.0 V 电压范围,该材料展示了良好的充放电性能,0.1 和 0.2 倍率时的放电容量分别为 124 和 121 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,在较高倍率 1,2 和 5 倍率下的首次放电比容量分别为 110.1,95.3 和 73.8 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$. 在高温 55 ℃ 下,材料的放电容量略

有降低,但是仍显示良好的循环性能. 当放电截止电压为 4.2 V 时,材料容量提高,但是循环性能变差. 为了进一步提高该材料的能量密度和循环性能,需要研究解决在高电位下材料的相关问题.

参考文献:

[1] Cabana J, Natasha A C, Xiao J, et al. Study of the transition metal ordering in layered $\text{Na}_x\text{Ni}_{x/2}\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($2/3 \leq x \leq 1$) and consequences of Na/Li exchange [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52 (15) : 8540 – 8550.

[2] Yuan D D, He W, Pei F, et al. Synthesis and electrochemical behaviors of layered $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ microflakes as a stable cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (12) : 3895 – 3899.

[3] Lu Z H, Dahn J R. In situ X-ray diffraction study of $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 (11) : 1225 – 1229.

[4] Xia X, Dahn J R. A study of the reactivity of de-intercalated $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ with non-aqueous solvent and electrolyte by accelerating rate calorimetry [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159 (7) : 1048 – 1051.

[5] Yuan D D, Wang Y X, Cao Y L. Improved electrochemical performance of Fe-substituted $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (16) : 8585 – 8591.

[6] Nghia N V, Ou P W, Hung I M. Synthesis and electrochemical performances of layered $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode for sodium-ion batteries [J]. *Ceramic International*, 2015, 41 (8) : 10199 – 10207.

[7] Buchholz D, Vaalma C, Chagas L G. Mg-doping for improved long-term cyclability of layered Na-ion cathode materials-the example of P2-type $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282 : 581 – 585.

[8] Altin E, Oz E, Demirel S. Growth mechanism and magnetic and electrochemical properties of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanorods as cathode material for Na-ion batteries [J]. *Materials Characterization*, 2015, 105 : 104 – 112.

[9] Wang Y S, Xiao R J, Hu Y S. $\text{P2-Na}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ cation-disordered electrode for high-rate symmetric rechargeable sodium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2015, 6 : 6954.

[10] Liu G Q, Wen L, Li Y. Synthesis and electrochemical properties of $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ [J]. *Ionics*, 2015, 21 (4) : 1011 – 1016.